



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PRINCIPI E IMPIANTI DI INGEGNERIA CHIMICA “I. Sorgato”

**TESI DI LAUREA IN
INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI MATERIALI**

(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Processi Industriali)

**OTTIMIZZAZIONE DELL'ESERCIZIO DI UN IMPIANTO
PER LA DISTILLAZIONE DISCONTINUA DI UNA MISCELA
EPTANO/TETRAIDROFURANO**

Relatore: Prof. Massimiliano Barolo

Correlatore: Ing. Michele Lora

Laureando: FRANCESCO MONTECCHIO

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

Riassunto

Questa Tesi riguarda l'ottimizzazione dell'esercizio di una distillazione discontinua di una miscela binaria eptano/tetraidrofurano (THF), impiegati come solventi nel processo di sintesi dell'Efavirenz, un principio attivo prodotto dall'Azienda presso la quale questa Tesi è stata condotta. Tali solventi, dopo aver ultimato il processo di produzione, devono essere distillati in modo da essere riciclati. Quindi si è cercato di ottimizzare la distillazione per riciclare quanti più solventi possibili o per ridurre i costi di tale operazione.

Lo studio è cominciato analizzando le varie fasi della distillazione considerata e valutandone l'efficacia, successivamente si è provato a sostituire tutte le fasi della distillazione, troppo costose e inefficaci, con una distillazione a riflusso costante o con una distillazione a riflusso totale. Per entrambi i metodi di separazione sono state effettuate varie prove sperimentali per capire quale fosse il metodo migliore e, infine, si è razionalizzata la gestione dei sottoprodotti così da riciclarli nel modo più opportuno.

I risultati migliori si sono ottenuti applicando la distillazione a riflusso totale perché con tale metodo gli obiettivi della distillazione sono sempre stati raggiunti, generando dei sottoprodotti solo quando la composizione della miscela da distillare presentava delle variazioni considerevoli e non previste. Al contrario, la distillazione a riflusso costante non ha prodotto dei risultati soddisfacenti perché il rapporto di riflusso richiesto non è stato mantenuto costante e di conseguenza non si sono raggiunti gli obiettivi voluti.

Il limite principale dello studio presentato è il ridotto numero di prove applicando la distillazione a riflusso totale. Infatti, siccome la composizione della miscela da distillare può cambiare, sarebbe servito un numero maggiore di prove per certificare con maggiore sicurezza l'applicabilità del metodo considerato.

Il lavoro presentato in questa Tesi è stato sviluppato presso la F.I.S. - Fabbrica Italiana Sintetici S.p.A. di Montecchio Maggiore (VI).

Indice

CAPITOLO 1 - L'AZIENDA E L'IMPIANTO	1
1.1 L'Azienda	1
1.2 L'Efavirenz	1
1.2.1 Le due correnti e i due impianti	1
1.3 L'impianto	2
1.3.1 Distillazione a riflusso costante	4
1.3.2 Estrazione liquido-liquido	4
1.3.3 Distillazione a riflusso totale	5
1.4 Analisi dell'esercizio	5
1.4.1 La miscela di isomeri dell'eptano	6
1.4.2 Numero di piatti e volatilità relativa	7
CAPITOLO 2 - DISTILLAZIONE A RIFLUSSO TOTALE	11
2.1 Analisi del sistema	11
2.1.1 Vaporizzazione differenziale	11
2.1.2 Distillazione a riflusso totale	13
2.2 Prove sperimentali	14
2.3 Discussione dei risultati	15
CAPITOLO 3 - DISTILLAZIONE A RIFLUSSO COSTANTE	17
3.1 Analisi del sistema	13
3.1.1 Distillazione con $x_D=1$	20
3.1.2 Distillazione con $x_D<1$	21
3.2 Prove sperimentali	24
3.3 Discussione dei risultati e scelta del metodo ottimale	27
CAPITOLO 4 - LA DISTILLAZIONE DELLE ACQUE MADRI	29
4.1 L'impianto e la miscela	19
4.2 Analisi del sistema	30
4.2.1 Vaporizzazione differenziale	30
4.2.2 Distillazione a riflusso totale	32
4.3 Prove sperimentali	33

4.4 Discussione dei risultati	33
4.5 Gestione dei sottoprodotti.....	33
CONCLUSIONI	35
RINGRAZIAMENTI.....	37
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	39

Capitolo 1

L'Azienda e l'impianto

Nel primo Capitolo di questa Tesi si fornirà una breve descrizione dell'Azienda presso cui è stato sviluppato questo progetto, successivamente si descriverà brevemente il processo produttivo nel quale sono usati i solventi distillati e si presenterà l'impianto di distillazione trattato.

1.1 L'Azienda

F.I.S. - Fabbrica Italiana Sintetici S.p.A., è un'azienda operante nel settore farmaceutico dal 1957 ed è specializzata nella fornitura di sintesi su ordinazione in quanto sviluppa e consegna principi attivi, intermedi e blocchi costruttivi per l'industria farmaceutica.

In particolare l'Azienda ha un primo stabilimento produttivo a Montecchio Maggiore (VI), sede amministrativa dell'Azienda, che è specializzato in sintesi su ordinazione e principi attivi. All'interno si trovano anche i laboratori di R&S; mentre un secondo stabilimento che si trova a Termoli, fondato nel 1990, è specializzato nello sviluppo e produzione di intermedi forniti dai laboratori di R&S interni.

L'Azienda ha ottenuto anche la certificazione ISO 14001 mentre per quanto riguarda il numero di dipendenti se ne contano circa 600.

1.2 L'Efavirenz

Uno dei principi attivi prodotti è l'Efavirenz che è usato in combinazione con altri farmaci per la terapia contro il virus HIV e ha un processo produttivo che prevede vari reagenti, come bicarbonato di sodio oppure ammoniaca, che vengono a trovarsi in una soluzione in cui l'eptano e il THF fanno da solventi. A volte i solventi sono caricati come composti puri mentre altre volte vengono caricati come una miscela al 50% v/v.

1.2.1 Le due correnti e i due impianti

Prima di procedere con la descrizione dettagliata dell'impianto considerato, occorre precisare che la miscela da distillare può provenire da varie fasi del processo produttivo, e quindi essa può avere delle caratteristiche diverse.

Una delle fasi all'interno del processo è quella della vaporizzazione differenziale di parte del solvente e in questo modo si forma la prima corrente oggetto dell'analisi mentre successivamente, dopo la cristallizzazione del prodotto, la sospensione risultante viene centrifugata, formando in questo modo la seconda corrente di cui è stata studiata la distillazione. Le due correnti vengono chiamate rispettivamente solvente distillato e acque madri e hanno caratteristiche diverse illustrate in Tabella 1.1:

Tabella 1.1. *Composizione delle due correnti di cui si è analizzata la distillazione*

Corrente	%THF v/v	%eptano v/v
Solvente distillato	~10	~90
Acque madri	2	98

Occorre precisare che la composizione del solvente distillato è molto variabile e di frequente inferiore al 10% v/v, quindi i valori indicati sono di riferimento e, per avere la composizione esatta, è necessario fare un'analisi iniziale ogni volta. Un'altra precisazione va fatta sulle acque madri: esse vengono inviate alla distillazione dopo aver subito una distillazione precedente che, oltre a concentrare il THF, elimina parte delle impurezze presenti nelle acque madri, come residui di prodotti e sottoprodotti del processo di sintesi dell'Efavirenz. Alcune impurezze possono essere presenti anche nelle acque madri distillate che quindi saranno più sporche rispetto al solvente distillato.

Queste due correnti diverse vengono trattate in due impianti separati ma fisicamente del tutto identici e con un funzionamento simile sotto alcuni punti di vista.

Come riferimento, si sceglie come corrente da analizzare inizialmente il solvente distillato e di conseguenza come impianto quello usato per la distillazione di tale miscela, facendo le opportune correzioni quando si tratta di una miscela o di un impianto diverso. Questa convenzione è adottata soprattutto perché l'analisi condotta e le soluzioni trovate venivano spesso formulate basandosi sul solvente distillato per poi adattarle alle acque madri.

1.3 L'impianto

L'impianto considerato può essere schematizzato come in Figura 1.1. Le apparecchiature principali sono:

- la colonna di distillazione (T794A) di altezza 15.6 m e diametro di 0.8 m, costituita internamente da riempimenti polistrutturati Sulzer "Mellapak 750Y";
- la caldaia (R794A) con una capacità di 15000 L riscaldata con una camicia in cui circola vapore saturo con una pressione di 10 bar e una temperatura di 180°C;
- due condensatori (E794A e E794B), di cui il primo raffredda con acqua di torre mentre il secondo raffredda con glicole polietilenico a -10°C.

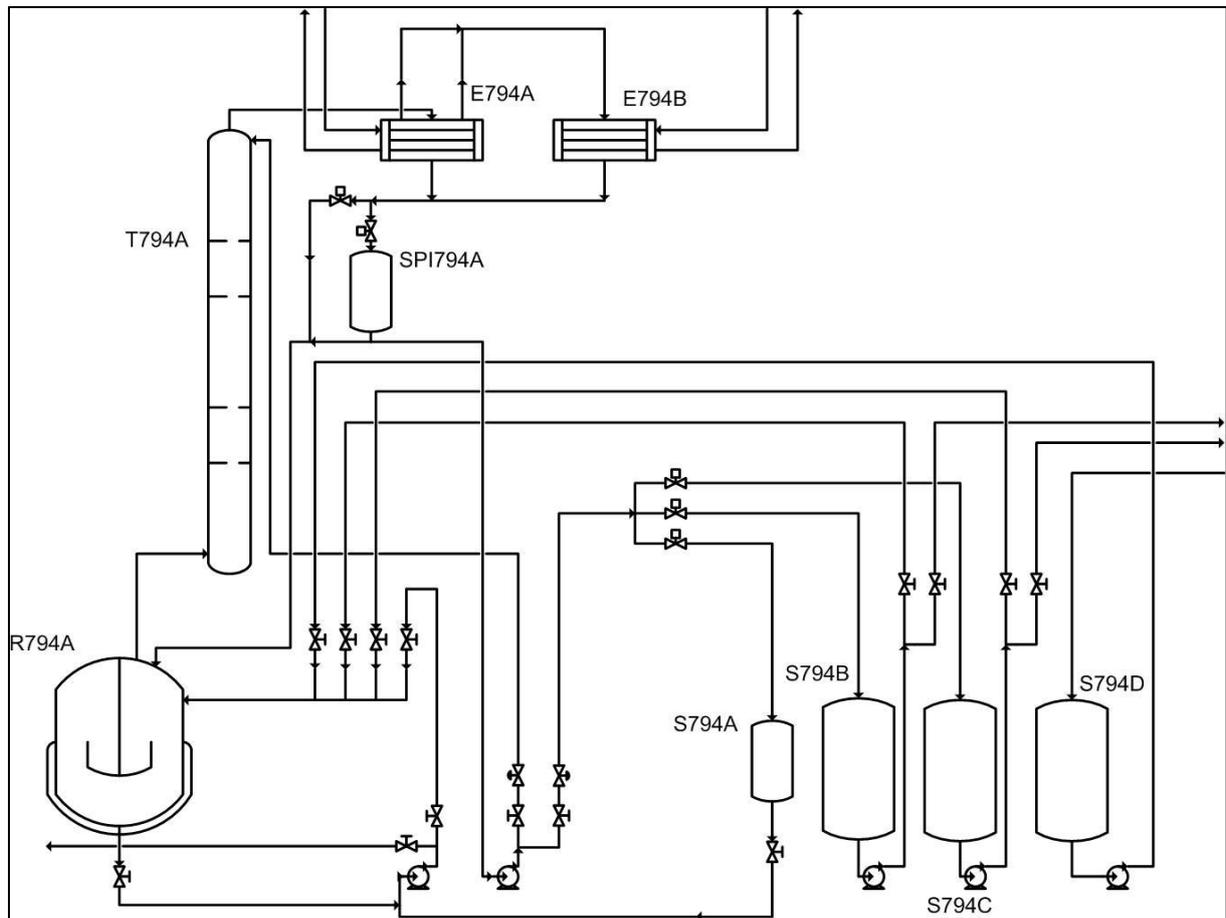


Figura 1.1. Schematizzazione dell'impianto per la distillazione del solvente distillato

Si ricorda che la miscela da distillare, caricata nella caldaia, è il solvente distillato con una composizione del ~10% v/v di THF e del ~90%v/v di eptano, mentre gli obiettivi da raggiungere in questa distillazione sono i seguenti:

- Eliminazione del THF dall'eptano con un limite massimo di THF dello 0.2% v/v;
- Formazione con il THF distillato di una miscela con composizione 50% v/v di THF e di eptano.

Il processo di distillazione che era adottato e che si è analizzato può essere schematizzato nelle tre fasi seguenti:

- distillazione a riflusso costante;
- estrazione di THF con acqua;
- distillazione a riflusso totale.

Prima di proseguire con la descrizione dettagliata delle varie fasi operative viene presentato in Figura 1.2 il diagramma $T - x,y$ della miscela THF/n-eptano in modo da avere delle informazioni più precise sulla miscela da distillare.

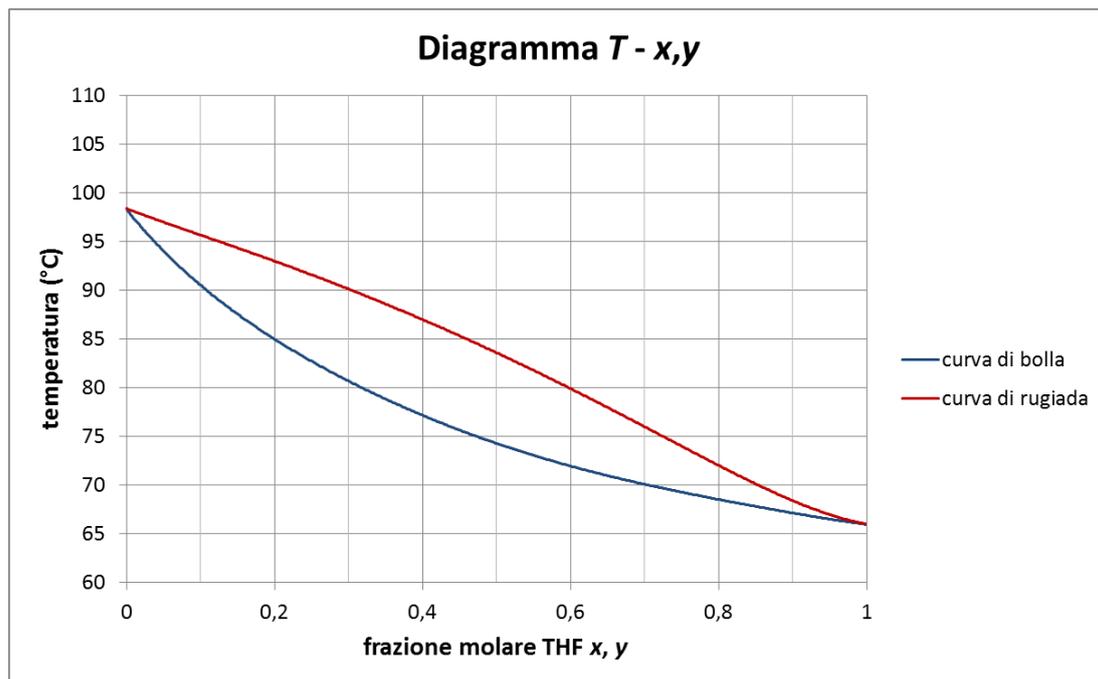


Figura 1.2. Il diagramma $T - x,y$ per la miscela THF/n-eptano

1.3.1 Distillazione a riflusso costante

Con la prima fase della distillazione si genera la miscela al 50% v/v di THF e eptano e comincia con il carico in caldaia della miscela da distillare e il riscaldamento della stessa con 400 kg/h di vapore saturo a 10 bar. Successivamente la colonna viene portata in condizioni di regime dal punto di vista fluidodinamico con un riflusso totale fino alla stabilizzazione delle temperature all'interno della colonna, segno indicatore del raggiungimento delle condizioni di regime. Le temperature diventano stabili o non subiscono più variazioni di rilievo solitamente dopo circa 30 minuti e, dopo questa fase preliminare, si passa alla distillazione vera e propria riducendo il rapporto di riflusso e mantenendolo costante con un controllo di portata. In precedenza erano state effettuate varie prove che avevano portato a delle condizioni operative che prevedevano un rapporto di riflusso di 1.33, portato a 2 verso la fine della distillazione per evitare che ci fosse troppo eptano nella miscela distillata, considerando il fatto che l'eptano bolle a 98°C mentre il THF a 66°C. La distillazione continua in questo modo fino a raggiungere la temperatura nella testa della colonna di 80°C che sta ad indicare che la miscela distillata ha la composizione voluta e che restano solo poche tracce di THF nella caldaia, quindi si può procedere con la seconda fase della distillazione.

1.3.2 Estrazione liquido-liquido

La seconda fase è costituita da un'estrazione liquido-liquido e precisamente si cerca di eliminare le ultime tracce di THF dalla caldaia estraendole con dell'acqua. Vengono fatte in

serie tre estrazioni con 2000 L di acqua ognuna e ogni estrazione è composta da tre fasi: i primi 10 min servono per il carico dell'acqua che viene fatta decantare nella fase successiva per 30 min e l'ultima fase è composta da 10 min di scarico dell'acqua. Dopo aver fatto queste tre estrazioni, tuttavia, il contenuto di THF rimanente è ancora superiore al valore voluto e quindi si deve procedere con la terza fase.

1.3.3 Distillazione a riflusso totale

La terza fase elimina le ultime tracce di THF dalla caldaia tramite una distillazione a riflusso totale che viene realizzata accumulando nel serbatoio del distillato un battente di 200 L di liquido. In seguito la colonna procede con un riflusso totale mantenendo costante il livello di liquido nel serbatoio e questa operazione continua finché tutto il THF non si è accumulato nel serbatoio del distillato, cioè quando le temperature della caldaia e della colonna sono stabili. A questo punto si libera la colonna dal THF che è rimasto all'interno fermando il riflusso e continuando a vaporizzare del liquido fino a quando si raggiunge la temperatura della testa della colonna di 94°C che è molto vicina a quella della caldaia. Questa temperatura è stata scelta come riferimento dopo varie prove per indicare la completa eliminazione del THF dall'eptano; inoltre questa temperatura è diversa dalla temperatura di ebollizione dell'eptano puro, di 98°C, come si potrebbe pensare inizialmente, perché l'eptano presente è una miscela con composizione non nota di isomeri dell'eptano con temperature di ebollizione che possono avere delle variazioni anche considerevoli.

Solitamente questa operazione poteva essere ripetuta anche 2 o 3 volte perché spesso non venivano raggiunti 94°C in testa alla colonna nella fase finale della distillazione e questo fatto veniva interpretato come un segno della presenza di THF.

1.4 Analisi dell'esercizio

Dopo aver analizzato l'impianto nel dettaglio, ci si è concentrati su come migliorarne l'esercizio e lo studio si è concentrato sulla seconda fase, l'estrazione liquido-liquido, in quanto, dopo aver effettuato delle analisi, la composizione di THF nell'acqua è di 1.8% v/v. Ciò significa che vengono estratti poco più di 100 L di THF usando 6000 L di acqua e si può capire bene come questo sia uno spreco in quanto questa soluzione può essere inviata solo allo smaltimento al forno a causa della tossicità del THF che causa la morte dei batteri di un eventuale impianto di recupero biologico. Si è cercato quindi di eliminare totalmente questa fase, vista la scarsa utilità e per cercare di ridurre i costi di smaltimento, e di sostituire tutte le 3 fasi della distillazione con un'unica fase cercando di applicare il modello della distillazione a riflusso totale e il modello della distillazione a riflusso costante.

1.4.1 La miscela di isomeri dell'eptano

Questo lavoro è stato anche complicato dal fatto che, come già anticipato precedentemente, l'eptano è composto da una miscela di isomeri con composizione sconosciuta e variabile e, di conseguenza, anche la temperatura di ebollizione della miscela può variare. Dopo varie prove sperimentali, era stato precedentemente preso come valore di riferimento per indicare la completa eliminazione del THF dalla caldaia, il raggiungimento di 94°C nella testa della colonna. Questa temperatura garantisce la completa eliminazione del THF dalla caldaia qualunque sia la composizione della miscela di isomeri dell'eptano, ma è certo che tale composizione non solo è ignota ma può anche cambiare, quindi, nel caso in cui variasse la composizione della miscela di isomeri, il raggiungimento di 94°C nella testa della colonna significa che è stato eliminato non solo tutto il THF presente ma anche parte dell'isomero che bolle a temperatura più bassa. Si viene così a etichettare come sottoprodotto quello che è in realtà dell'eptano puro riducendo in questo modo la produttività della distillazione. La soluzione del problema non è semplice perché attualmente non si ha modo di prevedere la composizione degli isomeri e si può ipotizzare di procedere, come verrà approfondito nelle Conclusioni, raggiungendo alla fine della distillazione una temperatura di poco inferiore a 94°C nella testa della colonna e facendo analizzare ogni volta la composizione della caldaia. Per dare un'idea di quanto possa variare la temperatura di ebollizione della miscela, la Tabella 1.2 riporta gli isomeri dell'eptano con le relative temperature di ebollizione a pressione atmosferica.

Tabella 1.2. *Isomeri dell'eptano con relative temperature di ebollizione a 1 atm*

Nome isomero [-]	Temperatura di ebollizione [°C]
2,2-dimetilpentano	79.2
2,4-dimetilpentano	80.5
2,2,3-trimetilbutano	80.9
3,3-dimetilpentano	86.0
2,3-dimetilpentano	89.7
2-metilesano	90.0
3-metilesano	91.8
3-etilpentano	93.4
n-eptano	98.4

Come si può vedere, la temperatura di ebollizione degli isomeri può variare anche di molto, ma tale variazione è limitata perché gli isomeri con temperatura di ebollizione più bassa sono presenti con una percentuale molto ridotta, quindi la temperatura di ebollizione della miscela varia nella totalità dei casi analizzati da 92.5 a 98°C.

1.4.2 Numero di piatti e volatilità relativa

Prima di procedere a descrivere i metodi applicati, occorre ricavare alcuni dati necessari per l'analisi seguente cioè il numero di piatti teorici e la volatilità relativa.

All'interno della colonna sono presenti dei riempimenti Sulzer del tipo "Mellapak 750Y", di conseguenza per applicare i metodi di distillazione che verranno descritti in seguito si è ritenuto necessario calcolare il numero dei piatti teorici che può essere ricavato grazie a delle correlazioni fornite dalla Sulzer. Inizialmente occorre procedere calcolando il calore fornito dal vapore con l'equazione:

$$Q = \dot{m}\lambda + \dot{m}c_p\Delta T \quad (1.1)$$

dove Q (kJ/h) è la portata di calore fornito dal vapore, \dot{m} (kg/h) è la portata di vapore, λ (kJ/kmol) è il calore latente del vapore a 10 bar, c_p è il calore specifico a pressione costante dell'acqua a 10 bar e ΔT è la variazione di temperatura dovuta al sottoraffreddamento delle condense. Successivamente, con il calore latente e il peso molecolare della miscela, è possibile ricavare la portata di vapore che sale nella colonna. Per calcolare l'altezza equivalente a un piatto teorico ($HETP$) occorre calcolare un fattore F ($\sqrt{\text{Pa}}$) definito come:

$$F = w_G\sqrt{\rho_G} \quad (1.2)$$

dove w_G (m/s) è la velocità del vapore all'interno della colonna vuota e ρ_G (kg/m^3) è la densità del gas. La densità è stata ricavata considerando il vapore come un gas ideale e applicando l'equazione di stato dei gas perfetti, mentre la velocità si ottiene dalla portata volumetrica di vapore divisa per la sezione della colonna. La relazione tra fattore F e $HETP$ viene fornita graficamente dalla Sulzer e, con il valore trovato del fattore F (cioè $0.83\sqrt{\text{Pa}}$), si trova un $HETP$ di 0.19 m e di conseguenza la colonna risulta avere 82 piatti teorici.

Un altro parametro necessario è la volatilità relativa (α) e per ricavarla si sono usati i risultati della ricerca di Du *et al.* (2001) sull'equilibrio liquido-vapore di varie miscele binarie, fra cui anche la miscela n-eptano/THF. Questa ricerca fornisce i dati necessari per poter costruire con Excel il diagramma delle concentrazioni per la miscela voluta (Figura 1.3) da cui si può vedere come la forma della curva di equilibrio reale non discosta molto dalla forma che avrebbe la curva se α fosse costante. Di conseguenza si può pensare all'utilizzo dell'assunzione di α =costante che potrebbe essere utile per semplificare i metodi applicati in seguito.

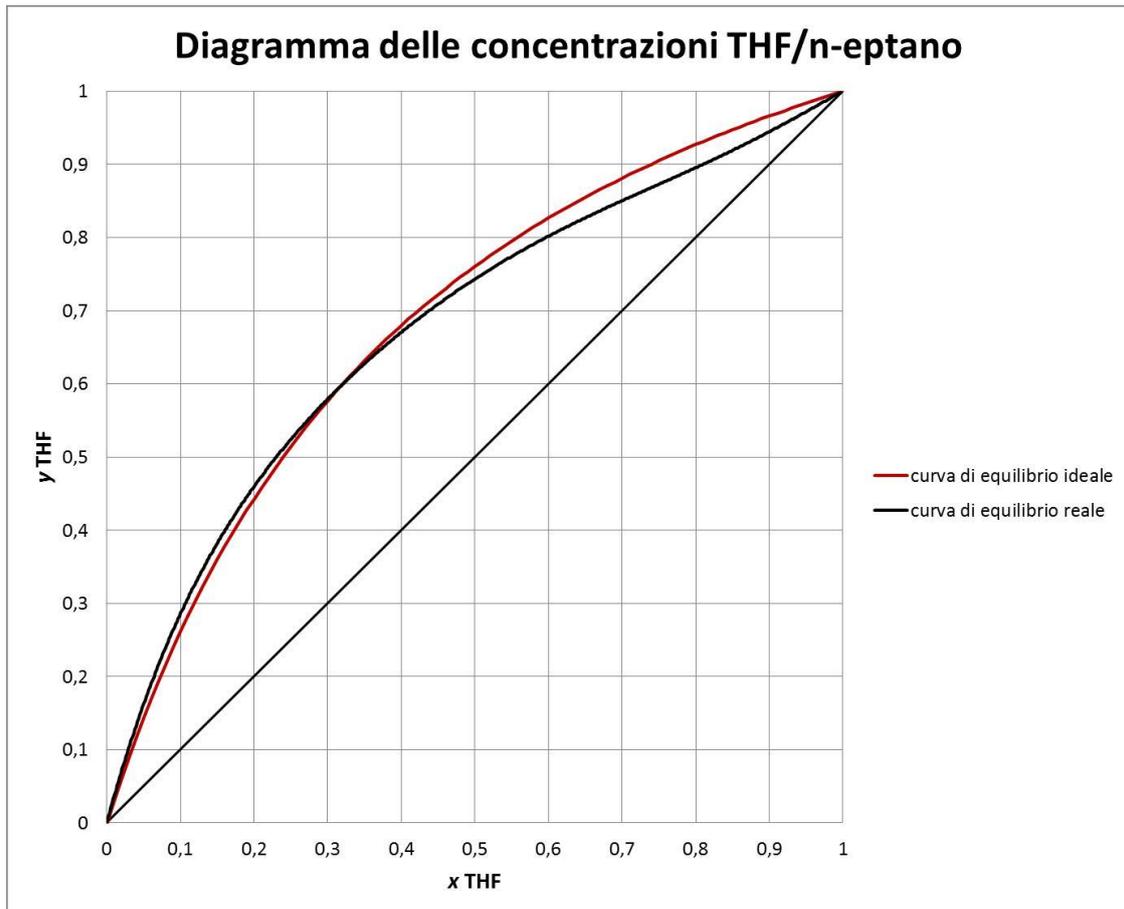


Figura 1.3. Il diagramma delle concentrazioni della miscela THF/n-eptano

La curva di equilibrio ideale è stata realizzata considerando α costante e conoscendo un numero sufficiente di frazioni molari del vapore e del liquido all'equilibrio. In seguito si è usata la funzione "Risolutore" di Excel per trovare un valore ottimale di α che nell'intervallo da 0 a 1 della frazione molare di THF ha dato come risultato il valore di 3.18.

La Tabella 1.3 rappresenta il valore reale di α e la differenza tra il valore reale di α e il valore ottimale di 3.18 al variare della frazione molare di THF (x).

Tabella 1.3. α reale e differenza tra α reale e α ottimale al variare della frazione molare di THF

x	α	$\Delta\alpha$
0.01	3.84	0.66
0.03	3.73	0.55
0.07	3.62	0.44
0.1	3.57	0.39
0.13	3.57	0.39
0.16	3.45	0.27
0.19	3.43	0.25
0.22	3.39	0.21
0.26	3.3	0.12

x	α	$\Delta\alpha$
0.3	3.21	0.03
0.34	3.11	-0.07
0.38	3.05	-0.13
0.42	3.02	-0.16
0.46	3.03	-0.15
0.49	2.92	-0.26
0.54	2.81	-0.37
0.59	2.72	-0.46
0.67	2.52	-0.66

x	α	$\Delta\alpha$
0.71	2.42	-0.76
0.77	2.21	-0.97
0.82	2.09	-1.09
0.86	2	-1.18
0.89	1.91	-1.27
0.92	1.82	-1.36
0.96	1.92	-1.26

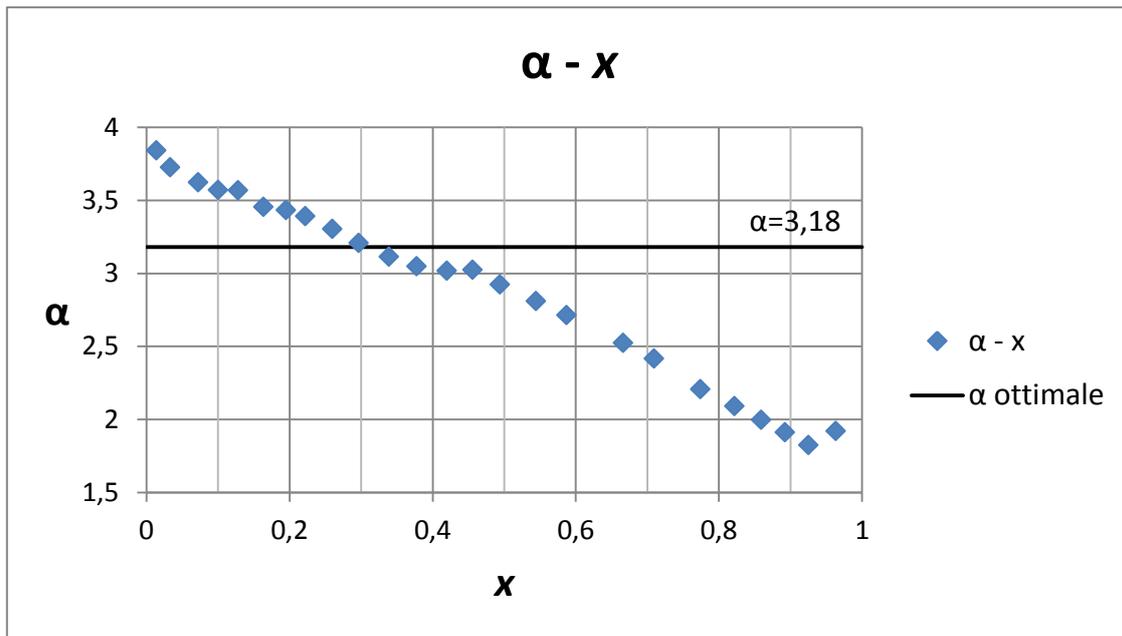


Figura 1.4. Valori della volatilità relativa (α) al variare della frazione molare di THF

Grazie alla Figura 1.4, che mostra la variazione della volatilità relativa rispetto alla frazione molare di THF, e alla Tabella 1.3 è possibile quantificare le variazioni di α rispetto al valore ottimale che, come si poteva intuire dal diagramma delle concentrazioni, diventano rilevanti quando x è maggiore di 0.8.

Capitolo 2

Distillazione a riflusso totale

In questo Capitolo verrà illustrata l'applicazione del metodo della distillazione a riflusso totale; in seguito verranno illustrate alcune prove realizzate applicando tale metodo con i relativi risultati e infine se ne fornirà una discussione.

2.1 Analisi del sistema

Il metodo che si è cercato di applicare mira a sostituire tutte le fasi che erano presenti nella distillazione precedente con un'unica distillazione a riflusso totale. Per applicare tale metodo occorre caricare il serbatoio del distillato con un battente di liquido e in seguito lasciare la colonna a riflusso totale in modo che il serbatoio del distillato si arricchisca di THF mentre la caldaia se ne liberi.

2.1.1 Vaporizzazione differenziale

Il metodo scelto per caricare con un battente di liquido il serbatoio è stato quello della vaporizzazione differenziale e, ipotizzando di partire con una miscela di 12500 L di cui 1100 L sono di THF e il resto è eptano, si è scelto di vaporizzare e poi condensare 1500 L di miscela in modo da rendere possibile la fase successiva.

Per conoscere la composizione della caldaia e del distillato dopo la vaporizzazione differenziale, si è applicata l'equazione presente nel testo di McCabe *et al.* (2001) che deriva direttamente dalla definizione di volatilità relativa che è:

$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B} \quad (2.1)$$

da cui si ottiene:

$$\frac{n_B}{n_{B0}} = \left(\frac{n_A}{n_{A0}} \right)^{1/\alpha} \quad (2.2)$$

dove y_A (-) e y_B (-) sono le frazioni molari nel vapore rispettivamente di THF e di eptano, x_A (-) e x_B (-) indicano le frazioni molari nel liquido, α (-) è la volatilità relativa che nel caso considerato è assunta costante e uguale a 3.52, n_{A0} (kmol) e n_{B0} (kmol) indicano le moli di THF e di eptano che vengono caricate nella caldaia all'inizio, e n_A (kmol) e n_B (kmol) sono le moli di THF e eptano presenti nella caldaia dopo la vaporizzazione. Le moli caricate all'inizio sono considerate note anche se, come anticipato precedentemente, possono subire delle variazioni, ma questo aspetto verrà trattato nella discussione dei risultati. Mediamente, la situazione iniziale della caldaia può essere descritta dalla Tabella 2.1.

Tabella 2.1. *Composizione e quantità della miscela caricata nella caldaia inizialmente*

	Componente A (THF)	Componente B (eptano)	Totale
x [-]	0.14	0.86	1
n [kmol]	12.9	76.4	89.3

L'equazione (2.2) ha due incognite, n_A e n_B , quindi singolarmente non ha una soluzione analitica, ma può essere risolta ipotizzando che la frazione molare di THF nel distillato sia 0.35 e di conseguenza si sa che occorre vaporizzare 12 kmol di miscela che corrispondono circa ai 1500 L voluti. Quindi nella caldaia dopo la vaporizzazione restano 77.3 kmol di miscela e l'equazione (2.2) può essere messa a sistema con la:

$$n_A + n_B = 77.3 \quad (2.3)$$

dando i risultati riportati in Tabella 2.2.

Tabella 2.2. *Composizione e quantità della miscela nella caldaia e nel serbatoio del distillato dopo la vaporizzazione differenziale*

	Componente A (THF)	Componente B (eptano)	Totale
x_D [-]	0.34	0.66	1
n_D [kmol]	4.1	7.9	12
x_R [-]	0.11	0.89	1
n_R [kmol]	8.8	68.5	77.3

x_D (-) e n_D (kmol) indicano rispettivamente la frazione molare e il numero di moli di entrambi i componenti nel serbatoio del distillato, mentre x_R (-) e n_R (kmol) indicano la frazione molare e il numero di moli di entrambi i componenti nella caldaia. Come si può vedere, l'ipotesi fatta inizialmente sulla frazione molare e sul numero di moli del distillato coincide con i risultati trovati e di conseguenza può essere ritenuta valida.

In questo modo si carica il serbatoio del distillato di una quantità di liquido che è di poco superiore al quantitativo di THF totale presente nel sistema, in quanto si ipotizza di partire

con 1100 L di THF e si vaporizzano 1500 L di miscela. La scelta del valore di 1500 L è stata ottenuta dopo alcune prove sperimentali ed è un valore che consente di aggirare il problema dell'incertezza sulla composizione iniziale, senza perdere troppa resa complessiva nella distillazione globale, come verrà illustrato in seguito.

2.1.2 Distillazione a riflusso totale

La fase successiva del metodo che si è cercato di applicare è costituita da una distillazione a riflusso totale che può essere applicata dopo aver caricato il serbatoio del distillato. In questa fase viene applicato un riflusso totale in modo da sfruttare la massima capacità di separazione della colonna in quanto il rapporto di riflusso è infinito; in questo modo tutto il THF si dovrebbe spostare dalla caldaia al serbatoio del distillato in modo da lasciare nella caldaia l'eptano puro. La relazione che regola questo tipo di distillazione è la relazione di Fenske, ovvero:

$$\frac{x_D}{1-x_D} = \alpha^N \frac{x_R}{1-x_R} \quad (2.3)$$

dove x_D (-) e x_R (-) rappresentano le frazioni molari di THF rispettivamente nel serbatoio e nella caldaia alla fine della distillazione, N rappresenta il numero di piatti della colonna e α è la volatilità relativa che nel caso corrente è stata assunta costante e uguale a 3.19. Questa equazione ha due incognite, x_D e x_R , e, per essere risolta analiticamente necessita di un'altra equazione che può essere un'equazione di bilancio come la (2.4):

$$D(x_D - x_{AD}) = R(x_{AR} - x_R) \quad (2.4)$$

dove D (kmol) e R (kmol) rappresentano il numero di moli totali presenti rispettivamente nel serbatoio del distillato e nella caldaia e x_{AD} (-) e x_{AR} (-) sono le frazioni molari di THF presenti rispettivamente nel serbatoio e nella caldaia prima della distillazione.

Questo sistema può essere risolto analiticamente, ma la soluzione può essere trovata in molto più agevole considerando il termine α^N in cui N è un numero elevato (il calcolo dei piatti teorici ha dato come risultato 82 piatti teorici) quindi si può considerare che $\alpha^N \rightarrow \infty$. Questa considerazione porta alla conclusione che, con questo tipo di distillazione e in queste condizioni, si potrebbero ottenere sia come prodotto distillato, sia nella caldaia dei composti quasi puri e in particolare l'eptano sarebbe con il livello di purezza richiesto, cioè con meno dello 0.2% v/v di THF. Inoltre, grazie alla semplificazione fatta, si può aggirare il problema che il modello illustrato si basa su un riflusso totale in base *molare* mentre nella realtà il

riflusso viene quantificato in termini volumetrici (L/h). Di conseguenza un riflusso totale in base *volumetrica* non corrisponde a un riflusso totale in base *molare* e questo comporterebbe un leggero scostamento dal modello presentato nonché una variazione nel tempo delle quantità di *R* e *D* considerate precedentemente costanti. Quindi, è vero che il modello descritto dalla relazione di Fenske non è applicato nella realtà in modo rigoroso ma è anche vero che il valore di α^N è talmente grande che consente di trascurare le variazioni che ci potrebbero essere da un'applicazione rigorosa e consente di affermare che, aspettando il tempo necessario, le tracce di THF presenti nella caldaia dovrebbero essere trascurabili.

Si arriva così a una situazione in cui nei 1500 L caricati nel serbatoio sono presenti tutti i 1100 L di THF ipotizzati, mentre nella caldaia è presente eptano puro. Per ultimare la distillazione occorre liberare la colonna dalle tracce di THF presenti in essa e questa operazione può essere eseguita fermando il riflusso nella colonna e lasciando che il vapore salga liberamente in modo il THF presente nella colonna vada nel serbatoio. Per affermare che tutto il THF ha lasciato la colonna è stato conservato il riferimento di 94°C nella testa della colonna e anche se, come trattato nel §1.4.1, questo valore fa calare la produttività della distillazione, garantisce una sicurezza assoluta. L'operazione finale porta solitamente alla condensazione di varie centinaia di litri perché alcune centinaia sono legate all'hold-up della colonna mentre le restanti si condensano per avere un margine di sicurezza.

Dopo aver ultimato questa operazione, si dovrebbe arrivare alla situazione finale voluta, cioè 2200-2400 L nel serbatoio del distillato di cui circa il 50%v/v è THF, e soprattutto l'eliminazione di tutto il THF dalla caldaia avendo evitato l'estrazione con acqua.

2.2 Prove sperimentali

Sono state effettuate varie prove applicando il metodo descritto e alcune delle quali hanno dato dei buoni risultati. In particolare si vuole descrivere l'ultima prova perché rappresenta una sintesi dei problemi verificati e delle soluzioni trovate. La miscela iniziale che è stata distillata, tuttavia, aveva una composizione che si discostava parecchio dalle aspettative e dai casi precedenti, perché anziché partire con una miscela al 10%v/v di THF, si è partiti con una miscela al 12%v/v di THF, quindi con 1500 L di THF su 12500 L. Purtroppo non è stato possibile analizzare la composizione della caldaia, quindi si è continuato a procedere vaporizzando 1500 L di miscela e successivamente mettendo la colonna a riflusso totale come illustrato nel paragrafo precedente. Si può facilmente capire che non si è riuscito a portare tutto il THF nel serbatoio del distillato, come previsto, perché si sarebbe arrivati a una configurazione in cui nel serbatoio ci sarebbero stati 1500 L di THF puro e nella caldaia solo eptano puro. Anche se questa situazione non è impossibile vista la termodinamica del sistema e l'apparecchiatura considerata, sarebbe stato necessario aspettare un tempo eccessivo e, di conseguenza, quando si è passati all'ultima fase della distillazione, quella in cui si ferma il

riflusso nella colonna, erano ancora presenti delle tracce di THF nella caldaia. In questo modo non si è riusciti a ottenere eptano puro nella caldaia e questo fatto è stato testimoniato dalla temperatura della testa della colonna che è arrivata a 90.5°C anziché i 94°C presi come riferimento, mentre la miscela distillata è risultata essere più ricca di THF rispetto all'eptano. Per eliminare le ultime tracce di THF è stato necessario ripetere l'operazione eseguita, riducendo il battente di liquido da accumulare nel serbatoio del distillato a 500 L e proseguire con la stessa procedura.

2.3 Discussione dei risultati

La prova eseguita ha dimostrato che è possibile applicare con successo il metodo teorizzato ma occorre prestare particolare attenzione alla composizione della miscela iniziale. Infatti, nella prova illustrata, per eliminare le ultime tracce di THF, si sono distillati 1000 L di miscela che sono stati trattati come sottoprodotto in quanto non rientravano in nessuna delle composizioni richieste per essere trattati come prodotto.

Risulta quindi fondamentale conoscere la composizione della miscela iniziale perché in base a quella si può decidere quanto liquido caricare nel serbatoio del distillato per evitare di generare dei sottoprodotti andando a ridurre in questo modo la produttività della distillazione.

La scelta ottimale sarebbe quella di eseguire un'analisi della composizione della miscela iniziale ogni volta e, nel caso in cui questa analisi non fosse possibile, si è scelto di caricare nel serbatoio 1500 L perché è un quantitativo di poco superiore alla media della quantità totale di THF presente nel sistema (1100 L). In questo modo si può pensare che nella maggior parte dei casi i 1500 L nel serbatoio siano sufficienti a contenere tutto il THF presente, aggirando il problema della composizione iniziale incognita. Viceversa questo quantitativo non deve crescere ancora perché, se si scegliesse un valore più alto, si correrebbe il rischio di non distillare più una miscela al 50%v/v di THF e eptano ma molto più ricca di eptano. Tuttavia, come nella prova analizzata, ci sono pochi casi in cui il THF presente supera i 1500 L e di conseguenza il liquido caricato nel serbatoio del distillato non è sufficiente a contenere tutto il THF che rimane in parte nella caldaia costringendo a dover ripetere l'operazione generando dei sottoprodotti. Siccome non è sempre disponibile un'analisi della composizione iniziale, si è pensato di risolvere questo problema applicando il metodo della distillazione a riflusso costante in modo da trovare un rapporto di riflusso alto e quindi "di sicurezza" tale da raggiungere gli stessi obiettivi della distillazione anche nel caso in cui ci fosse una grande quantità di THF iniziale.

Capitolo 3

Distillazione a riflusso costante

In questo Capitolo verrà descritta l'applicazione del metodo della distillazione a riflusso costante per la distillazione della miscela citata precedentemente e, dopo aver analizzato il sistema, si passerà alla presentazione delle prove sperimentali realizzate per concludere con una discussione dei risultati e la scelta del metodo ottimale.

3.1 Analisi del sistema

La distillazione a riflusso costante è stata applicata per cercare di realizzare una distillazione mantenendo gli stessi obiettivi illustrati al §1.3 partendo dalle stesse condizioni iniziali, cercando di risolvere il problema della variazione della composizione della miscela iniziale che non aveva trovato una soluzione soddisfacente con la distillazione a riflusso totale. Anche la distillazione a riflusso costante va a sostituire tutte le tre fasi descritte al §1.3 per cercare di eliminare l'estrazione di THF con acqua. L'applicazione di questo metodo comincia con una fase preliminare in cui si opera a riflusso totale, in modo da portare la colonna a una condizione di regime dal punto di vista fluidodinamico che è indicata dalla stabilizzazione delle temperature all'interno della colonna. Dopo circa 30 minuti, il rapporto di riflusso viene impostato ad un valore assegnato che deve consentire di distillare la miscela considerata riuscendo a raggiungere gli obiettivi posti qualunque sia la condizione della miscela iniziale, sia con un quantitativo di THF superiore, sia inferiore al previsto. Per calcolare il rapporto di riflusso necessario si può beneficiare delle semplificazioni fatte in precedenza, cioè che è $\alpha^N \rightarrow \infty$ e che α è costante e, nel caso considerato, è risultato essere pari a 3.18 dopo l'ottimizzazione fatta con il "Risolutore" di Excel. Queste semplificazioni sono da ritenersi valide perché non cambia né la miscela da distillare né l'apparecchiatura usata, mentre il calcolo del rapporto di riflusso è stato eseguito considerando inizialmente la relazione di Rayleigh:

$$\ln \frac{R}{A} = \int_{x_A}^{x_R} \frac{dx_R}{x_D - x_R} \quad (3.1)$$

dove R (kmol) e A (kmol) sono le quantità molari della caldaia rispettivamente dopo e prima la distillazione considerata mentre x_A (-), x_R (-) e x_D (-) sono le frazioni molari di THF presenti

rispettivamente nella miscela alimentata in caldaia, nella miscela residua in caldaia dopo la distillazione e nella miscela distillata (Guarise 2005). All'interno di questa relazione è possibile sostituire x_D basandosi sull'equazione della retta istantanea di esercizio secondo cui:

$$x_D = r(y_R - x_R) + y_R \quad (3.2)$$

dove r (-) è il rapporto di riflusso, x_D (-) e x_R (-) sono le frazioni molari di THF presenti nella fase liquida rispettivamente nel distillato e nella caldaia dopo la distillazione e y_R (-) è la frazione molare di THF presente nella fase vapore nella caldaia dopo la distillazione ed è in equilibrio con x_R . Andando a sostituire l'equazione (3.2) nella (3.1) si ottiene la relazione (3.3):

$$\ln \frac{R}{A} = \frac{1}{r+1} \int_{x_A}^{x_R} \frac{dx_R}{y_R - x_R} \quad (3.3)$$

all'interno della quale r può essere portato fuori dal simbolo di integrale perchè è costante.

Il testo usato fornisce, sempre sotto le ipotesi poste precedentemente, anche una soluzione analitica per l'integrale dell'equazione (3.3) che, sostituita nella (3.3), fornisce la relazione finale che si è andata a applicare:

$$\ln \frac{R}{A} = \frac{1}{r+1} \left[\ln \frac{1-x_A}{1-x_R} + \frac{1}{\alpha-1} \ln \frac{x_R(1-x_A)}{x_A(1-x_R)} \right]. \quad (3.4)$$

Nella distillazione corrente, le condizioni operative sono variabili perchè varia la %v/v di THF nella miscela iniziale e, dopo varie analisi fatte sulle distillazioni precedenti, si è visto come le variazioni siano comprese tra l'8%v/v e il 12.8%v/v di THF. Quindi, per l'applicazione dell'equazione (3.4) occorre considerare che x_A , R e A varieranno di conseguenza mentre α e x_R resteranno costanti. I valori limite delle condizioni operative possono essere rappresentate nella Tabella 3.1.

Tabella 3.1. Limite inferiore e superiore delle variabili necessarie per il calcolo del rapporto di riflusso in base alla %v/v di THF iniziale

%v/v THF [-]	x_A [-]	A [kmol]	R [kmol]	x_R [-]	α [-]
8	0.13	88.8	74.2	0.003	3.18
12.8	0.2	91.8	68.4	0.003	3.18

Occorre considerare che il valore di x_R è direttamente collegato al livello di purezza dell'eptano che si vuole raggiungere nella caldaia e la composizione di YHF deve essere <0.2%v/v. Riscrivendo questo limite in base molare, la frazione molare di THF massima che può essere accettata è $x_R=0.0035$ ma per la risoluzione dell'equazione (3.4) si è imposto il limite di $x_R=0.003$ per avere un margine di sicurezza. Il valore di R è invece legato alla composizione del distillato, che è fissata, e in particolare la frazione molare di THF nel distillato (x_D) deve essere pari a 0.8 a prescindere dalla composizione della miscela iniziale perché così facendo la miscela distillata avrebbe circa il 70%v/v di THF. La frazione molare di THF così ottenuta è superiore a quella richiesta, ma occorre considerare che per ultimare la distillazione occorre liberare la colonna dal THF presente e questo fatto, come verrà descritto in seguito, porterà alla condensazione di varie centinaia di litri di eptano che quindi faranno tendere la composizione della miscela distillata al 50%v/v che è il valore voluto.

Il valore di R varia in base al numero di moli e alla frazione molare della miscela iniziale e varia anche in base alle variazioni della quantità di miscela da distillare perché tale miscela deve avere una composizione costante ($x_D=0.8$), mentre possono variare le moli di THF da distillare e di conseguenza varieranno anche le moli totali da distillare.

Il rapporto di riflusso trovato con la (3.4) è di 9.8 per la miscela con l'8%v/v di THF iniziale, mentre è di 6.7 per la miscela al 12.8%v/v THF iniziale. Nell'intervallo tra queste due composizioni, che comprende tutte le condizioni operative possibili, il rapporto di riflusso ha un andamento rispetto a x_A che è rappresentato dalla Figura 3.1. Tale grafico illustra come il rapporto di riflusso scenda all'aumentare della frazione molare di THF di partenza; quindi, se si operasse sempre con il rapporto di riflusso più alto, la distillazione risulterebbe favorita da una variazione della composizione della miscela iniziale, al contrario della distillazione a riflusso totale.

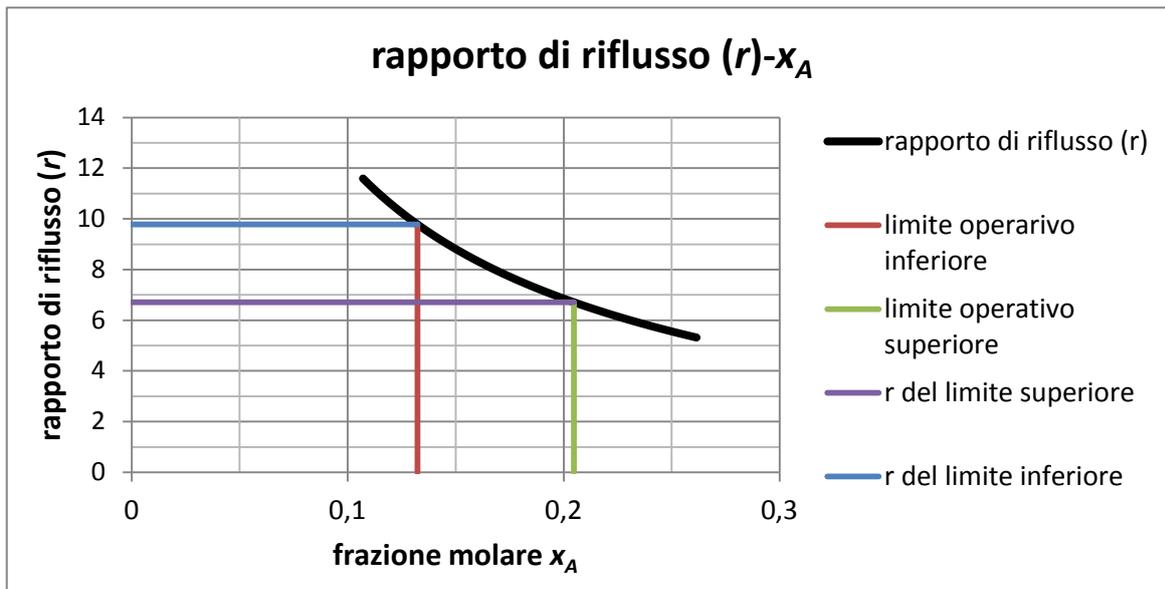


Figura 3.1. Variazione del rapporto di riflusso in base alla frazione molare iniziale di THF

Il rapporto di riflusso trovato con la (3.4) è valido solo se è sempre verificata durante la distillazione la condizione di accumulo al fondo e per verificare tale condizione è necessaria verificare sempre la disuguaglianza (Guarise 2005):

$$r < \frac{1}{x_A(\alpha-1)}. \quad (3.5)$$

Tuttavia il rapporto di riflusso trovato con la (3.4) non verifica mai la disuguaglianza (3.5) anche se x_A dovesse variare; quindi qualunque siano le condizioni operative, la condizione di accumulo al fondo non è verificata e bisogna procedere in modo differente.

3.1.1 Distillazione con $x_D=1$

Per ricalcolare il rapporto di riflusso, occorre considerare il fatto che la distillazione sarà costituita da una prima parte in cui si distillerà del THF puro, quindi con composizione (x_D) pari a 1. Durante questa fase si verifica un accumulo in testa, mentre la caldaia andrà a impoverirsi di THF fino al valore limite definito come:

$$x_{lim} = \frac{1}{r(\alpha-1)}. \quad (3.6)$$

Siccome durante questa prima fase si distilla THF puro, varia sia la composizione della caldaia, sia la quantità di liquido presente che raggiungerà alla fine della prima fase il valore di:

$$R_{lim} = A \frac{r(1-x_A)(\alpha-1)}{r(\alpha-1)-1}. \quad (3.7)$$

3.1.2 Distillazione con $x_D < 1$

Dopo una prima fase di distillazione di THF puro, si passa a una seconda fase in cui la composizione del distillato comincia a calare mentre quella della caldaia passa dal valore di x_{lim} trovato in precedenza al valore di 0.003 che è quello richiesto. In questa fase si può applicare con successo l'equazione (3.4) ricordandosi che occorre sostituire A con R_{lim} e x_A con x_{lim} perché R_{lim} e x_{lim} costituiscono le condizioni iniziali della seconda fase. I valori di R , α e x_R rimangono quelli considerati precedentemente, mentre il valore di r deve essere trovato con un metodo iterativo impostando un r di tentativo con cui si calcolano R_{lim} e x_{lim} con la (3.6) e (3.7). Con i dati trovati si va a applicare la (3.4) trovando il rapporto di riflusso necessario per la seconda fase e a questo punto occorre verificare nuovamente la condizione di accumulo al fondo con la (3.5) e, nel caso non fosse verificata, occorre aumentare il valore di r di tentativo fino a verificare la (3.5).

Applicando questo metodo iterativo si è notato come il valore minimo di r di tentativo che porta alla verifica della (3.5) è quello che coincide con il valore di r calcolato successivamente con l'applicazione della (3.4). Per l'applicazione nelle prove sperimentali, si è scelto il rapporto di riflusso minimo che garantisce il rispetto di tutti i vincoli presenti e, di conseguenza, tale valore risulta uguale per la prima e per la seconda fase della distillazione considerata.

Il rapporto di riflusso ottenuto è di 15.1 per la miscela all'8%v/v di THF mentre è di 10.8 per la miscela al 12.8%v/v di THF e l'andamento del rapporto di riflusso rispetto alla frazione molare di THF iniziale è descritto nella Figura 3.2.

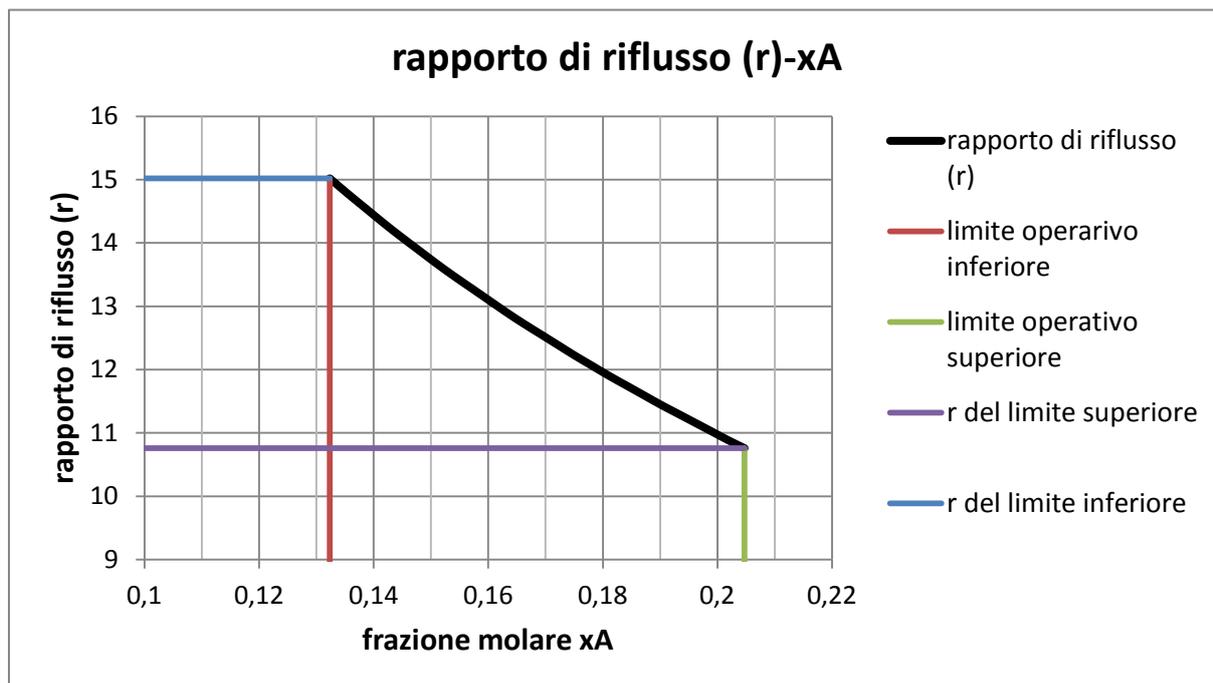


Figura 3.2. Variazione del rapporto di riflusso in base alla frazione molare iniziale di THF

Come si può vedere, il rapporto di riflusso trovato ha come valore massimo 15.1, quindi tale valore può essere adottato anche se dovesse variare la composizione della miscela iniziale.

La situazione che si verifica durante la distillazione con $x_D=1$ può essere rappresentata graficamente nella Figura 3.3 che fa riferimento al caso in cui ci sia l'8%v/v di THF nella miscela iniziale, quindi $x_A \approx 0.13$ e il rapporto di riflusso è 15.1.

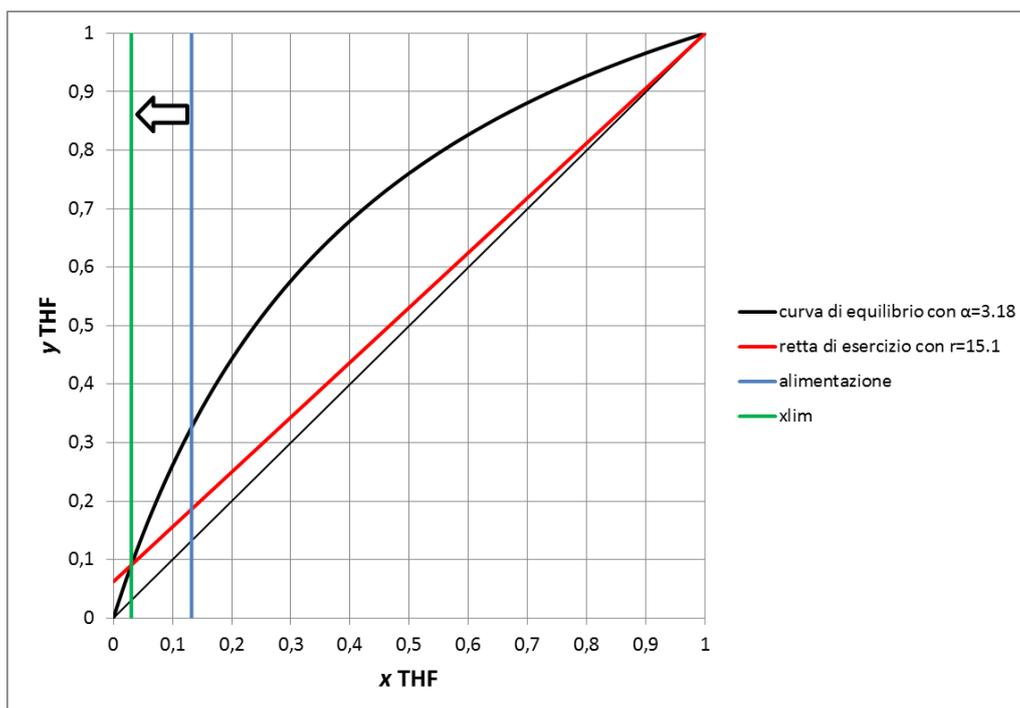


Figura 3.3. Evoluzione delle composizioni in caldaia e del prodotto distillato durante la distillazione con $x_D=1$

La curva di equilibrio rappresentata nel grafico è la curva ideale, con α costante e pari a 3.18 e la retta di esercizio è data dall'equazione (3.8):

$$y = \frac{x_D}{r+1} + \frac{r}{r+1} x. \quad (3.8)$$

Il valore di x_{lim} può essere trovato anche graficamente in quanto è l'intersezione tra la curva di equilibrio e la retta di esercizio e, durante questa fase, la composizione della caldaia passa dal valore di x_A di alimentazione al valore di x_{lim} mentre la composizione del distillato resta a 1. Dopo che stata ultimata la prima fase, la composizione del distillato comincia a calare e la retta di esercizio comincia a scendere mantenendo la stessa pendenza. Questa fase prosegue fino a quando l'intersezione tra la curva di equilibrio e la retta di esercizio arriva al punto con ascissa $x_R=0.003$ che è la composizione voluta nella caldaia e, a questo punto, la fase può considerarsi ultimata. La situazione finale di questa fase della distillazione può essere rappresentata nella Figura 3.4.

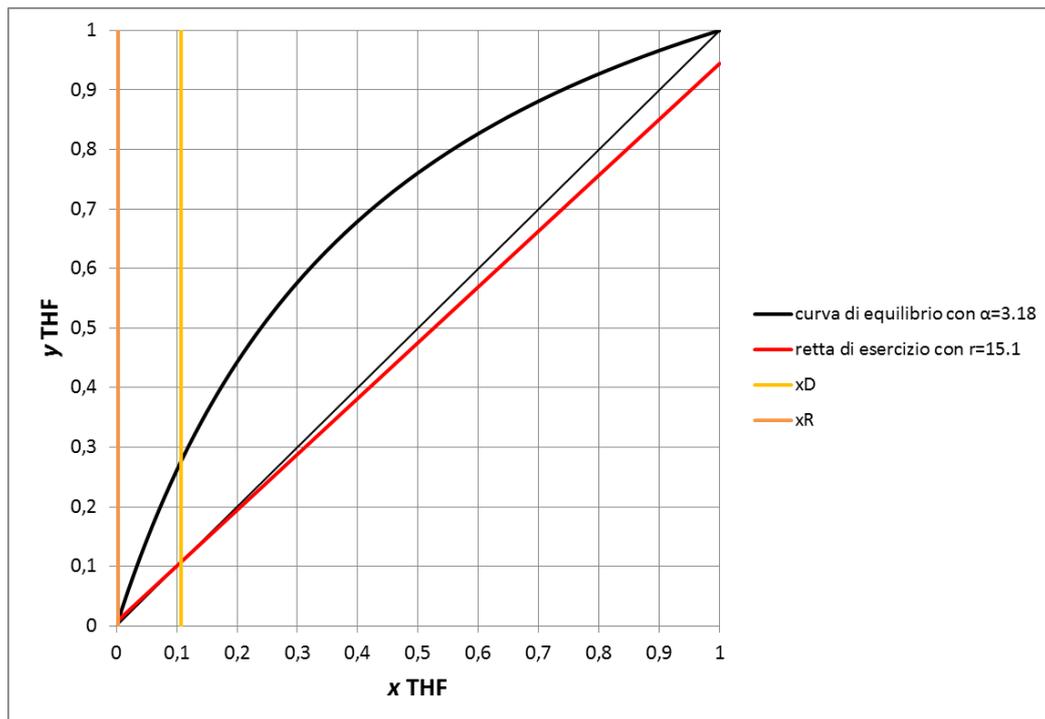


Figura 3.4. Situazione finale della distillazione con $x_D < 1$

Il valore di x_D è stato trovato dall'equazione della retta di esercizio, applicando l'equazione (3.2) che ha dato come risultato $x_D=0.11$.

Una volta che si è raggiunta la composizione voluta in caldaia ($x_R=0.003$), la distillazione non può ancora considerarsi conclusa perché la composizione del distillato è ricca di eptano ma è

presente in misura minore anche del THF, che quindi si trova anche nella colonna e deve essere eliminato per evitare di inquinare il prodotto puro in caldaia. Per eseguire questa operazione si procede come si era fatto con il metodo della distillazione a riflusso totale, cioè si aumenta il riflusso applicando un riflusso totale e mantenendo nel serbatoio del distillato un piccolo battente di circa 200 L di liquido. Operando in questo modo per circa 30 min si arriva a una situazione in cui le temperature all'interno della colonna e della caldaia sono stabili, e ciò significa che il THF presente si è spostato nella testa della colonna. Successivamente si può fermare il riflusso e lasciare che i vapori salgano liberamente, così il THF rimasto si dovrebbe condensare lasciando nella colonna solo l'eptano puro e evitando di inquinare il contenuto della caldaia. Come descritto nel §2.1.2, l'indicatore scelto per segnalare la condensazione di tutto il THF è il raggiungimento nella testa della colonna di 94°C che garantiscono una sicurezza assoluta sull'assenza di THF in colonna. Questa fase finale della distillazione porta alla condensazione di 700-800 L che sono legati in parte all'hold-up della colonna e in parte a un margine di sicurezza che si vuole raggiungere. Il liquido condensato in questa fase va a sommarsi a quello condensato precedentemente che era composto da circa il 70% v/v di THF e tale somma porta a una miscela con circa il 50% v/v di THF che è uno degli obiettivi da raggiungere insieme all'eliminazione del THF dalla caldaia e all'eliminazione della fase dell'estrazione con acqua descritta nel §1.3.2.

3.2 Prove sperimentali

Si è fatta un'unica prova cercando di applicare la distillazione a riflusso costante perché sono sorte delle complicazioni che hanno spinto a abbandonare tale metodo. Infatti i modelli dettati dalla termodinamica si sviluppano basandosi sulle moli, mentre l'impianto considerato ha dei misuratori di portata volumetrici. Inoltre i due composti da distillare hanno delle densità, dei calori latenti e dei pesi molari diversi, come descritto nella Tabella 3.2, e di conseguenza la scelta della portata di riflusso si è complicata.

Tabella 3.2. *Calore latente, peso molare e densità di eptano e THF*

	Eptano	THF
Calore latente [kJ/mol]	32	27.9
Peso molare [kg/kmol]	100	72
Densità [kg/L]	0.67	0.846

Chiaramente, quando applica il metodo di distillazione presentato, non si può mantenere costante il rapporto di riflusso ma si può mantenere costante la portata volumetrica di riflusso che corrisponde al rapporto di riflusso assegnato. Tuttavia, se la portata volumetrica di riflusso scelta inizialmente restasse costante durante la distillazione, il rapporto di riflusso

cambierebbe perché, cambiando la frazione molare della miscela distillata, la portata volumetrica di riflusso corrisponderebbe a una portata molare di riflusso diversa rispetto alla portata molare iniziale e ciò implica direttamente una modifica del rapporto di riflusso.

All'inizio della distillazione la frazione molare di THF nel distillato è 1 e, in questa situazione, la portata molare di liquido condensato è 21.1 kmol/h mentre la portata volumetrica è 1800 L/h. Per mantenere il rapporto di riflusso di 15.1 trovato nel §3.1.2, si dovrebbe avere, in questa prima parte, una portata volumetrica di riflusso di circa 1690 L/h e, se si mantenesse costante tale portata durante tutta la distillazione, il rapporto di riflusso diminuirebbe sensibilmente come descritto nella Figura 3.5.

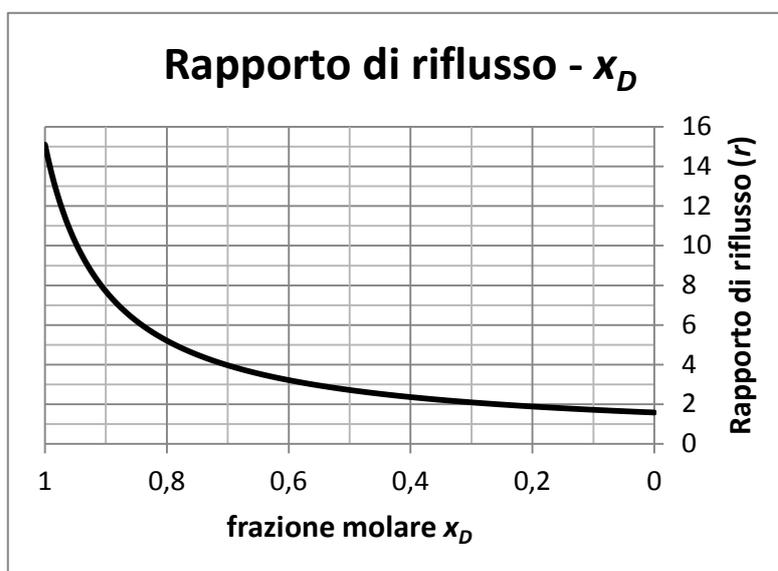


Figura 3.5. Variazione del rapporto di riflusso in base alla frazione molare del distillato, mantenendo costante la portata volumetrica di riflusso assegnata all'inizio della distillazione

Siccome si vuole mantenere un rapporto di riflusso costante durante la distillazione, la soluzione trovata è di aumentare continuamente la portata volumetrica di riflusso in base alla frazione molare del distillato. In questo modo la portata di riflusso risulta essere una funzione della frazione molare del distillato.

Sempre a causa della variazione della frazione molare del distillato, durante la distillazione anche la portata volumetrica di liquido condensato varia, passando da 1800 L/h nel caso in cui si distilli THF puro e arrivando a 2750 L/h nel caso in cui si distilli eptano puro. Di conseguenza anche la portata volumetrica di liquido condensato è una funzione della frazione molare del distillato e ad ogni valore della frazione molare corrisponderà un valore della portata volumetrica di liquido condensato così come un valore della portata volumetrica di riflusso. Siccome sia la portata di riflusso, sia la portata di liquido condensato sono due funzioni *monotone* rispetto alla frazione molare, si può misurare costantemente la portata di liquido condensato, trovando la corrispondente frazione molare e portata di riflusso da impostare per mantenere costante il rapporto di riflusso. La Figura 3.6 illustra come variano

sia la portata volumetrica di liquido condensato, sia la portata volumetrica di riflusso in base alla frazione molare del distillato ed è utile, una volta che si è misurata la portata di liquido condensato, perché fornisce il valore della portata di riflusso da impostare ad ogni misura della portata di liquido condensato.

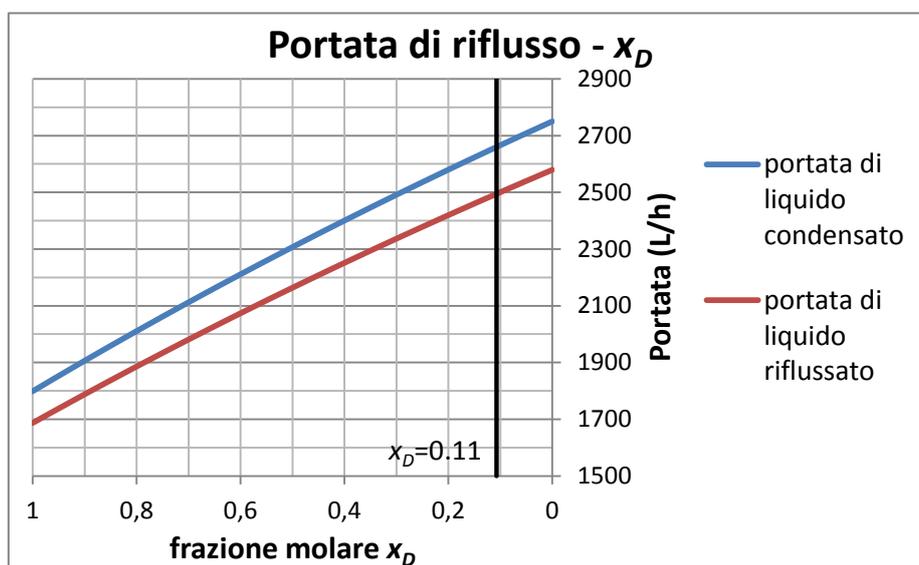


Figura 3.6. Variazione delle portate di riflusso rispetto alla frazione molare di THF nel distillato

Occorre precisare che la composizione del distillato non dovrebbe mai scendere sotto il valore di $x_D=0.11$ come descritto nel §3.1.2, quindi la portata di riflusso deve essere impostata a 1690 L/h nella parte iniziale della distillazione per poi essere alzata fino a 2500 L/h.

Dopo questa premessa, si può andare a descrivere la prova realizzata che è cominciata mettendo in condizioni di regime la colonna con un riflusso totale fino al raggiungimento delle condizioni di stazionarietà testimoniate da un profilo di temperatura stabile nella colonna e nella caldaia. Queste temperature passano da quella del THF puro nella testa della colonna (66°C) fino a 86°C della caldaia; in seguito si è diminuita la portata di riflusso a 1690 L/h cominciando in questo modo la prima fase della distillazione che prevede l'estrazione di THF puro. Durante questa fase si è notato come la temperatura della testa della colonna resti costante, mentre quella della caldaia si è alzata da 86°C iniziali fino a circa 92°C, come si era previsto visto che la caldaia si impoverisce di THF. In seguito, la portata di liquido condensato ha cominciato ad aumentare e anche la temperatura della testa ha cominciato a salire, quindi si è aumentato il liquido riflussato per cercare di mantenere costante il rapporto di riflusso di 15.1. Mentre la prima fase della distillazione non aveva dato problemi, questa seconda fase ha invalidato la prova descritta in quanto, per mantenere costante il rapporto di riflusso, era richiesta una variazione continua della portata di riflusso. In particolare le difficoltà maggiori sono state riscontrate nell'ultima parte della distillazione, quando la temperatura della caldaia tendeva a 94°C mentre quella della testa della colonna tendeva a

circa 87°C. La portata di riflusso non è stata aumentata con la continuità e con il valore richiesto, quindi non si è raggiunta la separazione richiesta nella distillazione e, per eliminare le ultime tracce di THF nella caldaia è stato estratto troppo eptano. La prova è stata sospesa quando la temperatura della caldaia era a 95°C mentre quella della colonna aveva un valore compreso tra 84°C e 85°C; in seguito è stata fatta un'analisi della composizione della caldaia e del distillato. I risultati dell'analisi sono:

- la presenza di tracce residue di THF in caldaia, come era prevedibile visto che la temperatura della testa della colonna è rimasta distante dal valore di riferimento di 94°C usato per affermare l'assenza di THF;
- una composizione del distillato di circa il 70%v/v di eptano, mentre il distillato prodotto da questa fase dovrebbe essere più ricco di THF come descritto nel §3.1.2.

In seguito ai risultati dell'analisi ben distanti dalla condizione voluta, la prova è stata interrotta definitivamente.

3.3 Discussione dei risultati e scelta del metodo ottimale

Anche se la prova eseguita non ha portato ai risultati voluti, è stata di grande utilità perché ha certificato l'applicabilità del metodo teorizzato, almeno nella prima parte della distillazione, e soprattutto perché ha evidenziato come questo metodo abbia bisogno di un monitoraggio continuo per variare continuamente la portata di riflusso. Al di là degli errori commessi nella prova, si è scelto, a causa delle difficoltà riscontrate, di non provare ulteriormente il metodo della distillazione a riflusso costante e di orientarsi verso la distillazione a riflusso totale. Così facendo si ripresenta il problema della variazione della composizione della miscela iniziale e si è deciso di operare cercando di avere un'analisi della composizione della miscela iniziale all'inizio di ogni distillazione in modo da conoscere con esattezza la quantità di liquido da caricare nel serbatoio del distillato. Se non fosse possibile fare un'analisi, si può caricare nel serbatoio del distillato 1500 L che dovrebbero garantire il raggiungimento degli obiettivi della distillazione nella maggior parte dei casi e, se il contenuto totale di THF dovesse superare i 1500 L caricati nel serbatoio del distillato, allora la distillazione raggiungerebbe comunque gli obiettivi voluti, generando però dei sottoprodotti che possono essere riciclati nella distillazione successiva.

Capitolo 4

La distillazione delle acque madri

In questo Capitolo verrà presentata la distillazione delle acque madri cominciando dalla presentazione dell'impianto per poi descrivere il metodo che si è applicato per la distillazione. In seguito verranno descritte le prove sperimentali analizzando i risultati ottenuti e infine verrà proposta una gestione dei sottoprodotti.

4.1 L'impianto e la miscela

L'impianto usato per la distillazione delle acque madri è completamente indipendente da quello usato per distillare il solvente distillato; tuttavia i due impianti sono fisicamente del tutto uguali come schematizzato nella Figura 4.1.

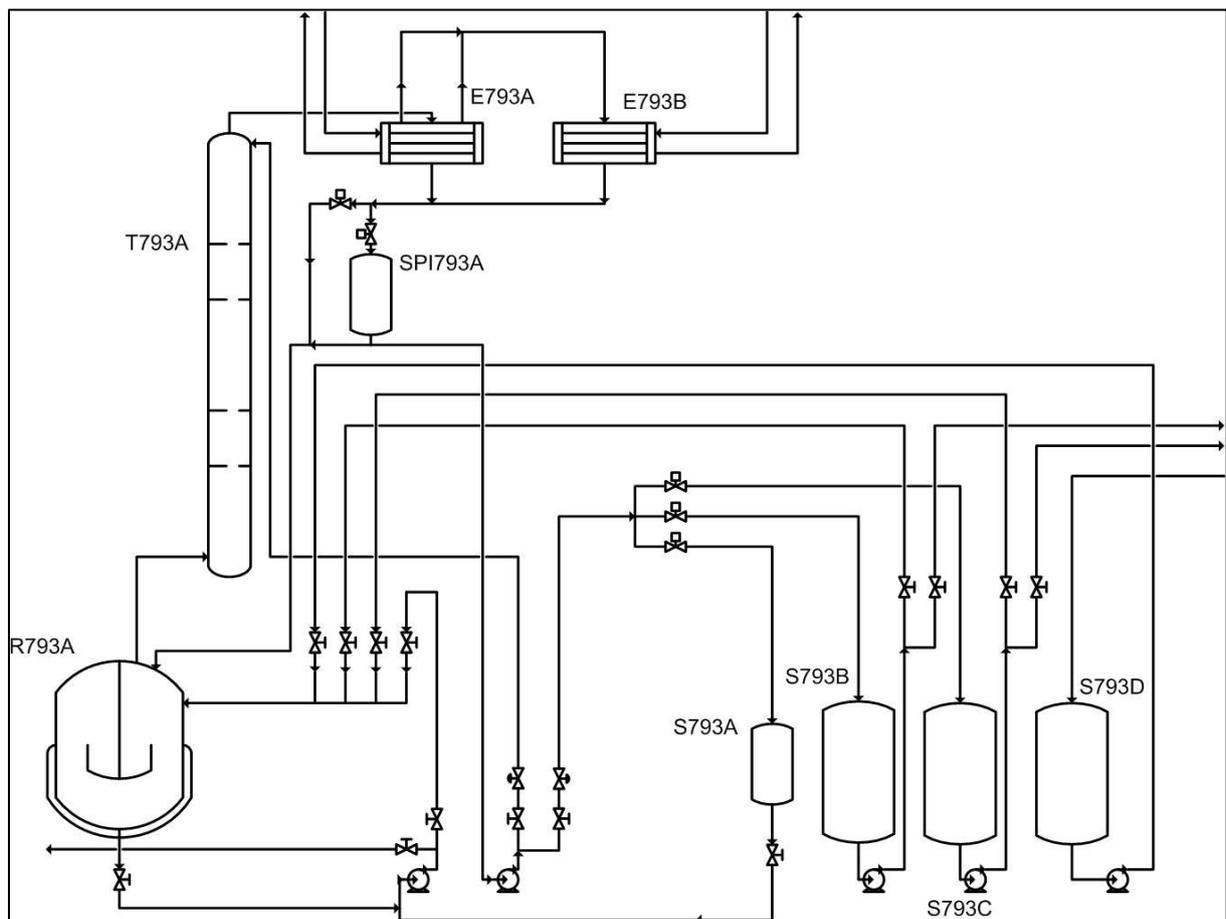


Figura 4.1. Schematizzazione dell'impianto per la distillazione delle acque madri

Le apparecchiature principali hanno le stesse caratteristiche delle apparecchiature descritte nel §1.3, mentre cambiano le caratteristiche della miscela. Le acque madri contengono il 2%v/v di THF e il 98%v/v di eptano e sono più sporche rispetto al solvente distillato perché contengono dei residui del processo di produzione dell'Efavirenz. L'obiettivo della distillazione è l'eliminazione del THF, che deve essere inferiore allo 0.2%v/v alla fine della distillazione, cercando di minimizzare il sottoprodotto distillato contenente il THF. La distillazione analizzata è divisa in due fasi:

- estrazione di THF con acqua, uguale all'estrazione descritta nel §1.3.2;
- distillazione a riflusso totale, uguale alla distillazione descritta nel §1.3.3.

Come per il solvente distillato, si è ritenuto che la distillazione analizzata potesse essere ottimizzata eliminando la fase di estrazione con acqua perché inefficace.

Siccome la miscela da distillare resta sempre THF/eptano, il diagramma $T - x,y$ e il diagramma delle concentrazioni sono identici ai diagrammi presenti nel §1.3 e nel §1.4.2. Inoltre, come per il solvente distillato, occorre considerare che l'eptano presente è una miscela di isomeri, come descritto nel §1.4.1. La colonna di distillazione dell'impianto per la distillazione delle acque madri ha sempre 82 piatti teorici e anche in questo caso viene assunto un valore costante della volatilità relativa, come presentato nel §1.4.2. Il valore di α è stato trovato con la funzione "Risolutore" di Excel e nell'intervallo di frazione molare da 0 a 1 di THF ha dato come risultato il valore di 3.18.

4.2 Analisi del sistema

Per la distillazione delle acque madri, si è adottato fin da subito il metodo della distillazione a riflusso totale e, come per il solvente distillato, questa distillazione è divisa in una prima fase in cui si realizza una vaporizzazione differenziale e una seconda fase in cui si realizza una distillazione a riflusso totale vera e propria.

4.2.1 Vaporizzazione differenziale

Questa fase precede la distillazione a riflusso totale e serve per caricare il serbatoio del distillato di un battente di liquido maggiore rispetto alla quantità totale di THF presente nel sistema in modo che nella fase successiva della distillazione tutto il THF si vada ad accumulare in tale serbatoio. Occorre considerare che il contenuto di THF presente nella miscela diminuisce di molto rispetto al sovente distillato, passando dal 10%v/v al 2%v/v; inoltre tale composizione non avrà più delle variazioni come in precedenza ma resterà sempre intorno al 2%v/v. La miscela totale da distillare è composta da 12000 L di cui circa 240 L sono THF, di conseguenza è sufficiente caricare 500 L nel serbatoio del distillato con la vaporizzazione differenziale.

La situazione della caldaia prima della vaporizzazione differenziale è descritta dalla Tabella 4.1.

Tabella 4.1. *Composizione e quantità della miscela caricata nella caldaia inizialmente*

	Componente A (THF)	Componente B (eptano)	Totale
x [-]	0.035	0.965	1
n [kmol]	2.82	78.79	81.61

Per conoscere la composizione dei 500 L caricati nel serbatoio del distillato, si può applicare l'equazione (2.2) in cui il valore di α deve essere sostituito con 3.60 perché questo è il valore ottimale per l'intervallo di composizione trattato in questa vaporizzazione. Il valore dei termini n_{A0} e n_{B0} è indicato dalla Tabella 4.1.

L'equazione (2.2) ha due incognite n_A e n_B ma questa equazione è risolvibile ipotizzando la frazione molare di THF nel distillato pari a 0.11; quindi si sa che occorre vaporizzare circa 3.5 kmol di miscela che corrispondono ai 500 L che devono essere caricati nel serbatoio del distillato. Di conseguenza dopo la vaporizzazione differenziale resteranno nella caldaia 78.1 kmol di miscela e l'equazione (2.2) può essere messa a sistema con la:

$$n_A + n_B = 78.1. \quad (4.1)$$

I risultati di questo sistema sono descritti nella Tabella 4.2 e concordano con l'ipotesi posta inizialmente che quindi può essere considerata valida.

Tabella 4.2. *Composizione e quantità della miscela nella caldaia e nel serbatoio del distillato dopo la vaporizzazione differenziale*

	Componente A (THF)	Componente B (eptano)	Totale
x_D [-]	0.108	0.892	1
n_D [kmol]	0.38	3.13	3.51
x_R [-]	0.031	0.969	1
n_R [kmol]	2.44	75.66	78.1

x_D (-) e n_D (kmol) indicano rispettivamente la frazione molare e il numero di moli di entrambi i componenti nel serbatoio del distillato, mentre x_R (-) e n_R (kmol) indicano la frazione molare e il numero di moli di entrambi i componenti nella caldaia.

Con la vaporizzazione differenziale si caricano 500 L nel serbatoio, sapendo che il THF totale presente nel sistema non supera i 300 L; quindi tutto il THF può spostarsi dalla caldaia al serbatoio del distillato durante la fase successiva della distillazione.

4.2.2 Distillazione a riflusso totale

Dopo aver vaporizzato 500 L, la colonna viene messa a riflusso totale mantenendo un controllo di livello nel serbatoio del distillato in modo che il THF residuo nella caldaia venga eliminato. Questo tipo di distillazione è regolato dalla relazione di Fenske, l'equazione (2.3) che ha due incognite, x_D e x_R , e può essere risolta analiticamente, come presentato nel §2.1.2, mettendola a sistema con un'equazione di bilancio come la (2.4). Anche in questo caso si può pensare che il termine $\alpha^{N \rightarrow \infty}$ perché nella distillazione considerata $\alpha=3.23$ mentre i piatti teorici (N) sono 82. La relazione di Fenske può quindi essere semplificata sapendo che, aspettando un tempo sufficiente, tutto il THF passa dalla caldaia al serbatoio del distillato. Questa semplificazione consente anche di aggirare il problema, trattato nel §2.1.2, che il riflusso previsto dalla relazione di Fenske è molare mentre l'impianto usato ha dei misuratori di portata volumetrici, e quindi le quantità molari di R e D , ritenute costanti, hanno delle lievi variazioni nel tempo. Pertanto, anche se la relazione di Fenske non è applicabile in modo rigoroso, il fatto che $\alpha^{N \rightarrow \infty}$ garantisce la sicurezza che tutto il THF passi nel serbatoio del distillato. Si arriva così ad una situazione in cui in caldaia è presente eptano con il livello di purezza richiesto e nel serbatoio una miscela di THF e eptano circa al 50%v/v. Questa condizione è segnalata da un profilo di temperatura nella caldaia e nella colonna costante nel tempo. In particolare, la temperatura della caldaia deve arrivare a 94°C perché è eptano puro, mentre la testa della colonna arriva a circa 75°C. Dopo aver atteso la stabilizzazione delle temperature, occorre concludere la distillazione liberando la colonna dal THF presente, come fatto per tutte le distillazioni analizzate finora. Come descritto nel §2.1.2 e nel §3.1.2, si ferma la portata di riflusso in modo che il THF presente nella testa della colonna, legato alla composizione del liquido reflusso, si condensi concludendo la distillazione. Dopo aver fermato il riflusso, si lasceranno condensare circa 500 L di liquido che sono dovuti all'hold-up della colonna e a un margine di sicurezza che si vuole raggiungere. Il liquido condensato in questa fase è minore per la distillazione corrente rispetto alle distillazioni viste in precedenza perché la composizione del serbatoio nella distillazione delle acque madri è di circa 50%v/v di THF mentre nella distillazione del solvente distillato la composizione è di circa 70%v/v di THF. Di conseguenza ci sarà meno THF nella colonna da eliminare e, anche per la distillazione delle acque madri, l'indicatore scelto per certificare la condensazione di tutto il THF è il raggiungimento di 94°C nella testa della colonna. Tale valore garantisce un buon margine di sicurezza con una perdita di produttività accettabile e, dopo aver ultimato questa fase finale, la distillazione può considerarsi conclusa. Alla fine della distillazione si dovrebbe ottenere eptano puro in caldaia distillando 1000 L di sottoprodotto, rispettando gli obiettivi posti all'inizio cioè ottenere eptano puro in caldaia evitando l'estrazione con acqua. Si è cercato di minimizzare il più possibile il sottoprodotto generato, ma difficilmente si riusciva a distillare meno di 1000 L e gli aumenti di produttività che si riuscivano a ottenere

erano molto modesti. Quindi si può ritenere che 1000 L siano un valore ragionevole per indicare una corretta minimizzazione del sottoprodotto.

4.3 Prove sperimentali

Varie prove sperimentali sono state effettuate applicando la distillazione a riflusso totale e si andrà a descrivere l'ultima perché rappresenta una sintesi delle prove precedenti.

La miscela iniziale non presenta variazioni rispetto alle aspettative, cioè si tratta di 12000 L totali con il 2% v/v di THF mentre il resto è eptano. Si è così operato come descritto nel §4.2, vaporizzando 500 L di miscela inizialmente per poi mettere la colonna a riflusso totale. La colonna è stata lasciata in queste condizioni mantenendo un controllo di livello nel serbatoio del distillato finché tutto il THF presente nella caldaia si è spostato nel serbatoio e questa situazione è indicata da un profilo di temperatura nella colonna e nella caldaia costante nel tempo. Dopo più di quattro ore durante le quali la colonna si è mantenuta a riflusso totale, le temperature erano costanti e precisamente la caldaia registrava 94°C mentre la testa della colonna registrava 75°C. A questo punto si è deciso di estrarre il prodotto distillato e di fermare il riflusso in modo da liberare la colonna dal THF presente, arrivando così ad una temperatura della testa della colonna di 94°C, molto vicina alla temperatura della caldaia. La distillazione si è così conclusa e la situazione finale è composta da circa 11000 L di eptano puro in caldaia e da 1000 L di sottoprodotto distillato che è il risultato del battente iniziale di 500 L insieme ad altri 500 L che derivano dalla fase finale della distillazione quando si ferma il riflusso.

4.4 Discussione dei risultati

La prova descritta nel §4.3 ha rispecchiato in pieno le aspettative in quanto si è evitata l'estrazione con acqua riuscendo a ottenere eptano puro in caldaia. Il sottoprodotto generato è di 1000 L, in linea con il valore minimo previsto. Questa distillazione non risente del problema della variazione della composizione della miscela iniziale come succedeva per la distillazione del solvente distillato, quindi il battente di 500 L caricato nel serbatoio con la vaporizzazione differenziale risulta adeguato nella totalità dei casi.

4.5 Gestione dei sottoprodotti

La distillazione del solvente distillato non dovrebbe generare dei sottoprodotti e, nel caso fossero generati, possono essere riciclati nella distillazione successiva. Le acque madri invece producono inevitabilmente dei sottoprodotti che devono essere trattati nel modo più opportuno in quanto i primi 500 L di sottoprodotto derivano dal battente caricato nel serbatoio

con la vaporizzazione differenziale, mentre gli ultimi 500 L derivano dalla fase finale della distillazione, quando si ferma il riflusso. Di conseguenza queste due parti del sottoprodotto hanno una composizione molto diversa tra loro e, in particolare, la prima parte conterrà circa il 50%v/v di THF mentre la seconda ne conterrà solo delle tracce. Basandosi sulla differenza di composizione si è pensato di trattare le due parti in modo diverso; in particolare la prima parte può:

- essere analizzata e trattata come prodotto della distillazione del solvente distillato nel caso in cui dall'analisi risulti una composizione di 50%v/v di THF;
- essere riciclata nell'alimentazione dell'impianto per la distillazione del solvente distillato nel caso in cui abbia una composizione inferiore al 50%v/v di THF oppure nel caso in cui l'analisi non sia disponibile.

Invece, la seconda parte del sottoprodotto può:

- essere riciclata nell'alimentazione dell'impianto per la distillazione delle acque madri;
- essere riciclata nell'alimentazione dell'impianto per la distillazione del solvente distillato.

Gli ultimi 500 L sono riciclabili indifferentemente in entrambi gli impianti perché sono costituiti quasi completamente da eptano con tracce di THF e entrambi gli impianti distillano una miscela che è composta principalmente da eptano. I primi 500 L, invece, possono essere riciclati solo nell'impianto per la distillazione del solvente distillato perché sono ricchi di THF e il solvente distillato è più ricco di THF rispetto alle acque madri.

Conclusioni

Il lavoro presentato in questa Tesi ha avuto come obiettivo la distillazione di una miscela eptano/THF ottenendo eptano puro in caldaia senza dover realizzare un'estrazione con acqua, precedentemente effettuata e ritenuta inefficace. Inoltre era richiesto di distillare una miscela al 50% di THF nella distillazione del solvente distillato mentre era richiesto di minimizzare i sottoprodotti distillati nella distillazione delle acque madri.

Mentre per la distillazione delle acque madri è stato applicato solo il metodo della distillazione a riflusso totale, per il solvente distillato sono state realizzate varie prove applicando prima la distillazione a riflusso totale e poi la distillazione a riflusso costante. Le difficoltà principali hanno interessato la distillazione del solvente distillato; in particolare si è cercato di risolvere il problema della variazione della composizione della miscela iniziale che aveva invalidato le prime prove di distillazione a riflusso totale. Si è così applicata la distillazione a riflusso costante ma tale metodo è stato subito scartato perché, per mantenere costante il rapporto di riflusso molare, occorre variare manualmente e continuamente la portata volumetrica di riflusso, rendendo così la distillazione difficile da realizzare. Di conseguenza si è applicata nuovamente la distillazione a riflusso totale, facendo analizzare ogni volta la miscela da distillare oppure si è operato caricando il serbatoio del distillato con 1500 L. Tale valore garantisce il raggiungimento di tutti gli obiettivi posti nella maggior parte dei casi e, solo se il contenuto di THF nella miscela iniziale dovesse superare i 1500 L, gli obiettivi sarebbero raggiunti ugualmente generando dei sottoprodotti.

Siccome la distillazione delle acque madri non ha presentato grandi difficoltà, gli obiettivi posti sono stati raggiunti in modo soddisfacente nelle prove sperimentali, distillando tutto il THF presente e riuscendo a ridurre la quantità di sottoprodotto generato fino a 1000 L.

La prova sperimentale che si è realizzata applicando la distillazione a riflusso costante per il solvente distillato non ha dato risultati soddisfacenti perché la portata volumetrica di riflusso non è stata variata con la continuità e con il valore richiesto, quindi il rapporto di riflusso non si è mantenuto costante e gli obiettivi della distillazione non sono stati raggiunti. Al contrario, le prove sperimentali realizzate applicando la distillazione a riflusso totale hanno dato dei risultati soddisfacenti perché gli obiettivi della distillazione sono sempre stati raggiunti, generando dei sottoprodotti solo quando il contenuto di THF iniziale superava 1500 L.

Un limite dello studio presentato è costituito dall'esiguo numero di prove sperimentali realizzate per la distillazione a riflusso totale del solvente distillato, impostando a 1500 L il battente di liquido nel serbatoio del distillato. Infatti, siccome la composizione della miscela da distillare cambia, occorrerebbero più prove per certificare la realizzabilità di tale metodo in modo da testarlo in tutto l'intervallo di composizione considerato.

Il primo possibile sviluppo futuro è costituito da un'analisi della composizione del solvente distillato prima della sua distillazione in modo da regolare nel modo più opportuno il battente da caricare nel serbatoio del distillato, mentre un secondo sviluppo riguarda la temperatura della testa della colonna alla fine della distillazione. Tale temperatura viene presa come riferimento per indicare la presenza di eptano puro nella caldaia ma l'eptano è una miscela con composizione ignota e variabile di isomeri, ognuno dei quali ha una temperatura di ebollizione diversa. Per avere un buon margine di sicurezza, è stata scelta la temperatura di riferimento di 94°C ma, per evitare di generare inutilmente dei sottoprodotti come descritto nel §1.4.1, si possono realizzare varie prove prendendo come riferimento la temperatura di 93.7°C o di 93.5°C, andando ad analizzare i risultati alla fine della distillazione.

Ringraziamenti

In quest'ultima parte della Tesi desidero ringraziare l'Azienda F.I.S. - Fabbrica Italiana Sintetici S.p.A. di Montecchio Maggiore (VI) per avermi dato l'opportunità di realizzare il lavoro presentato. Desidero ringraziare il Prof. Massimiliano Barolo, mio Tutor accademico, per i suoi consigli e chiarimenti sempre molto competenti e precisi. Ringrazio anche l'Ing. Michele Lora, mio Tutor aziendale, per le sue spiegazioni e le sue direttive e un ultimo ringraziamento è doveroso nei confronti dei miei genitori che mi hanno sempre sostenuto durante il mio studio.

Riferimenti bibliografici

- Du, Tz-Bang, Muoi Tang e Yan-Ping Chen (2001). Vapor-liquid equilibria of the binary mixtures of tetrahydrofuran with 2,2,4-trimethylpentane, methylcyclohexane and *n*-heptane at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, **192**, 71-83.
- Guarise, G. B. (2005). *Lezioni di impianti chimici* (seconda edizione). CLEUP Editrice, Padova (Italia), pp.193-212.
- McCabe, W., J, Smith e P. Harriott (2001). *Unit operations of chemical engineering* (6th ed.). McGraw-Hill Book Co., New York (U.S.A.), pp.700-703.